

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-141904

(43)Date of publication of application : 02.06.1989

(51)Int.Cl.

C08F283/10

C08F 2/48

G03C 1/00

G03C 1/68

(21)Application number : 62-299967

(71)Applicant : TAIYO INK SEIZO KK

(22)Date of filing : 30.11.1987

(72)Inventor : KAMAYACHI YUICHI
SAWAZAKI KENJI
SUZUKI MORIO
INAGAKI SHOJI

(54) PHOTSENSITIVE THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND FORMATION OF SOLDER RESIST PATTERN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which can form a solder resist pattern excellent in adhesion, electrical insulation properties, electrolytic corrosion resistance, solvent resistance, etc., and which has excellent developability and photosensitivity and long pot life, by blending a specific photosensitive prepolymer, a photopolymerization initiator, a diluent such as a photopolymerizable vinyl monomer, and a finely divided epoxy resin which is hardly soluble in the diluent.

CONSTITUTION: 100pts.wt. photosensitive prepolymer (A) having 2 or more ethylenically unsaturated bonds in the molecule selected from the group consisting of an ester wherein epoxy groups produced by the esterification reaction of a novolak type epoxy compound with an unsaturated monocarboxylic acid are esterified completely or partially and the like, a diallyl (iso)phthalate prepolymer, and the like are blended with a photopolymerization initiator (B), 20W300pts.wt. photopolymerizable vinyl monomer and/or organic solvent as diluent (C), and a finely divided articulate epoxy resin (D) which has 2 or more epoxy groups in the molecule and is hardly soluble in the component (C) with a weight ratio of (A) to (D) of 50W95/50W5.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報(A)

平1-141904

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月2日

C 08 F 283/10

MQW

7731-4J

2/48

MDK

2102-4J

G 03 C 1/00

3 1 1

7267-2H

1/68

3 1 1

7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全19頁)

⑮ 発明の名称 感光性熱硬化性樹脂組成物及びソルダーレジストパターン形成方法

⑯ 特 願 昭62-299967

⑰ 出 願 昭62(1987)11月30日

⑱ 発 明 者 釜 范 裕 一 埼玉県比企郡嵐山町大蔵字大谷388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

⑱ 発 明 者 沢 崎 賢 二 埼玉県比企郡嵐山町大蔵字大谷388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

⑱ 発 明 者 鈴 木 守 夫 埼玉県比企郡嵐山町大蔵字大谷388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

⑱ 発 明 者 稲 垣 昇 司 埼玉県比企郡嵐山町大蔵字大谷388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

⑲ 出 願 人 太陽インキ製造株式会 東京都板橋区南常盤台2丁目9番11号
社

⑳ 代 理 人 弁理士 米原 正章 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

感光性熱硬化性樹脂組成物及びソルダーレジ
ストパターン形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 1分子中に少なくとも2個のエチ
レン性不飽和結合を有する感光性プレポリマー、

(B) 光重合開始剤、

(C) 希釈剤としての光重合性ビニル系モノマ
ー及び/又は有機溶剤、及び(D) 1分子中に少なくとも2個のエポキシ基
を有し、かつ使用する上記希釈剤に難溶性の微
粒状エポキシ化合物、

を含有してなる感光性熱硬化性樹脂組成物。

(2) 前記微粒状エポキシ化合物の粒子径が50
μm以下である特許請求の範囲第1項に記載の
組成物。(3) 前記感光性プレポリマーと微粒状エポキ
シ化合物との配合比率が50～95:50～5
(重量基準)である特許請求の範囲第1項又は

第2項に記載の組成物。

(4) 前記希釈剤に難溶性の微粒状エポキシ化
合物の一部を可溶性エポキシ化合物に置き換え
て使用する特許請求の範囲第1項乃至第3項の
いずれかに記載の組成物。(5) 難溶性の微粒状エポキシ化合物と前記可
溶性エポキシ化合物との配合比率が40～100:
60～0(重量基準)である特許請求の範囲第
4項に記載の組成物。(6) 希釈剤の配合量が前記感光性プレポリマ
ー100重量部当たり20～300重量部である
特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに
記載の組成物。(7) エポキシ樹脂硬化剤を含有する特許請求
の範囲第1項乃至第6項のいずれかに記載の組
成物。(8) 無機充填剤を含有する特許請求の範囲第
1項乃至第7項のいずれかに記載の組成物。

(9) 前記感光性プレポリマーが、

(a) ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モ

ノカルボン酸とのエステル化反応によって生成するエポキシ基の全エステル化物もしくは部分エステル化物、該エステル化反応によって生成するエステル化物の二級水酸基と飽和又は不飽和多塩基酸無水物との反応生成物、及び／又はジイソシアネート類と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類との反応生成物と上記エステル化物の二級水酸基とを反応させて得られる反応生成物、

(b) ノボラック型エポキシ化合物と不飽和フェノール化合物とのエーテル化反応によって生成するエポキシ基の全エーテル化物もしくは部分エーテル化物、該エーテル化反応によって生成するエーテル化物の二級水酸基と飽和又は不飽和多塩基酸無水物との反応生成物、及び／又はジイソシアネート類と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類との反応生成物と上記エーテル化物の二級水酸基とを反応させて得られる反応生成物、

(c) アリル化合物であるジアリルフタレート

ブレポリマー及び／又はジアリルイソフタレートブレポリマー

よりなる群から選ばれた少なくとも1種の感光性ブレポリマーである特許請求の範囲第1項乃至第8項のいずれかに記載の組成物。

(10) (A) 1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する感光性ブレポリマー、

(B) 光重合開始剤、

(C) 希釈剤としての光重合性ビニル系モノマー及び／又は有機溶剤、

(D) 1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有し、かつ使用する上記希釈剤に難溶性の微粒状エポキシ化合物、及び必要に応じて

(E) エポキシ樹脂硬化剤

を含有してなる感光性熱硬化性樹脂組成物をプリント配線板に全面に塗布し、パターンを形成したフォトリソマスクを通して選択的に活性光線により露光し、未露光部分を現像液で現像してパターンを形成し、その後、加熱して前記微粒状エポキシ化合物を熱硬化させることを特徴とする

るプリント配線板のソルダーレジストパターンの形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、プリント配線板製造、金属精密加工、ガラスや石の蝕刻、プラスチックレリーフ材料、印刷刷板用材料などに使用され、特にプリント配線板用ソルダーレジストとして有用な新規な感光性熱硬化性樹脂組成物およびソルダーレジストパターン形成方法に関し、更に詳しくは、パターンを形成したフィルムを通し選択的に活性光線により露光し未露光部分を現像することによるソルダーレジストパターンの形成において、現像性に優れ且つ露光部の現像液に対する耐性を有し、ポットライフが長く、感光性、密着性、電気絶縁性、耐電蝕性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性および電解金、無電解金、無電解銅などの耐メッキ性に優れたソルダーレジスト用感光性熱硬化性樹脂組成物およびソルダーレジストパターンの形

成方法に関する。

〔従来の技術および発明が解決しようとする問題点〕

ソルダーレジストは、プリント配線板に部品をはんだ付けする時に必要以外の部分へのはんだ付着の防止および回路の保護を目的とするものであり、そのため、密着性、電気絶縁性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性及び耐メッキ性などの諸特性が要求される。

ソルダーレジストとして初期のものは、エポキシメラミン系の熱硬化型のものが使用されていたが、はんだ耐熱性、耐薬品性及び耐メッキ性などの問題があり、産業用のプリント配線板用として、例えば特公昭51-14044号公報にこれ等を改良したエポキシ系の熱硬化型のものが開示されており、主流となっている。また、民生用のプリント配線板用としては、生産性が重視されることから、例えば、特公昭61-48800号公報に開示されているような速硬化性の紫外線硬化型のものが主流となっている。しかし、紫外

線硬化型は厚膜での内部硬化性に問題があり、また、はんだ耐熱性も劣り、産業用のプリント配線板用としては使用できない。またこれ等は、ソルダーレジストパターンの形成方法としてスクリーン印刷法を利用しているが、最近のエレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴うプリント配線板の高密度化、部品の表面実装化に対応するソルダーレジストパターンの形成には、ニジミおよび回路間への埋込み性に問題があり、ソルダーレジスト膜としての機能を果し得なくなっている。

こうした問題を解決するためにドライフィルム型フォトソルダーレジストや液状フォトソルダーレジストが開発されている。ドライフィルム型フォトソルダーレジストとしては、例えば特開昭57-55914号公報にウレタンジ(メタ)アクリレートと特定のガラス移転温度を有する線状高分子化合物と増感剤とを含有して成るドライフィルム用の感光性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、これ等のドライフィルム

を残存させることで熱硬化を併用している。しかしながら、エポキシ基を残存させる分、感光基が減少するため、紫外線による硬化性が低下し、エポキシ基を多く残存させることが難しく、ソルダーレジストとしての特性を満足することができない。

一方、エポキシ樹脂を併用する例として、特開昭49-107333号公報には末端エチレン基を2個含有する不飽和化合物と重合開始剤と少なくとも2個のエポキシ基を含む化合物とカルボキシ基を少なくとも2個含有する化合物から成る感光性組成物が開示されており、また特開昭61-272号公報には、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物とジイソシアネート類と1分子中に1個の水酸基を含有するポリ(メタ)アクリレート類との反応物と光重合開始剤と有機溶剤にエポキシ樹脂を併用するインキ組成物が開示されている。しかしながら、後者はソルダーレジストとしての特性をある程度満足することができるが、前者は(メ

型フォトソルダーレジストの場合、高密度プリント配線板に用いた場合、はんだ耐熱性や密着性が充分でない。

一方、液状フォトソルダーレジストとしては、英国特許出願公開GB-2032939A号に、ポリエポキシドとエチレン性不飽和カルボン酸の固体もしくは半固体反応生成物と不活性無機充填剤と光重合開始剤と揮発性有機溶剤とを含有する光重合性塗装用組成物が開示されているが、この場合は紫外線硬化成分のみであり熱硬化成分を併用しないため、プリント配線板に対する密着性、はんだ耐熱性および電気絶縁性などの問題がある。このような熱硬化性をも配慮したものとして、特開昭60-208377号公報には、フェノールノボラック型エポキシ樹脂の不飽和一塩基酸との反応物とクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の不飽和一塩基酸との部分反応物と有機溶剤と光重合開始剤とアミン系硬化剤を含有するソルダーレジストインキ用樹脂組成物が開示されている。この場合は、分子中にエポキシ基

タ)アクリル基含有アクリル系線状高分子化合物を基本にしており、はんだ耐熱性や耐溶剤性が低い。また、いずれもエポキシ樹脂の比率を高めると光硬化性、いわゆる感度が低下し、露光部分の現像液に対する耐性が低下し易くなり長時間現像ができず、未露光部分の現像残りが生じ易いなどの問題がある。また、特開昭61-243869号公報には、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応物と光重合開始剤と希釈剤とエポキシ樹脂を併用するレジストインキ組成物が開示されている。この場合、アルカリ水溶液を現像液とするため、アルカリ水溶液に対する溶解性のないエポキシ樹脂の比率を高めると、同様に感度が低下し、また未露光部分の現像液に対する溶解性が低下し易くなり、現像残りが生じたり、長時間現像が必要となり、露光部分が現像液に侵されるなどの問題がある。

従って、本発明の目的は、上記のような種々

の欠点がなく、現像性及び感度共に優れ、かつ露光部の現像液に対する耐性があり、ポットライフが長い感光性熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、上記のような優れた特性の他、ソルダーレジストに要求される密着性、電気絶縁性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、耐メッキ性等に優れた硬化塗膜が得られ、特に民生用プリント配線板や産業用プリント配線板などの製造に適した感光性熱硬化性樹脂組成物及びソルダーレジストパターンの形成方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明に係る感光性熱硬化性樹脂組成物は、

- (A) 1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する感光性プレポリマー、
- (B) 光重合開始剤、
- (C) 希釈剤としての光重合性ビニル系モノマー及び/又は有機溶剤、
- (D) 1分子中に少なくとも2個のエポキシ基

〔発明の作用〕

感光性樹脂と共に、熱硬化性成分としてのエポキシ樹脂を併用したソルダーレジスト用感光性熱硬化性樹脂組成物の場合、従来一般に、溶剤に可溶性のエポキシ樹脂が用いられている。このようなエポキシ樹脂を用いて感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した場合、エポキシ樹脂が感光性樹脂とからみ合った状態（各樹脂の鎖長部分がからみ合った状態）で溶け込んでいるものと推定される。その結果、露光して未露光部分を現像した場合、例えば、アルカリ水溶液で現像した場合、エポキシ樹脂はアルカリ水溶液に溶けず、しかもエポキシ樹脂と感光性樹脂がからみ合っている状態のため、未露光部分の感光性樹脂の溶出を妨げ、またエポキシ樹脂が溶けているがため硬化剤との反応が速く、現像時に現像残りが生ずる現象、いわゆる熱かぶりを生じ易くなり、現像性が悪くなる。一方、有機溶剤により現像した場合、上記エポキシ樹脂は溶剤可溶ではあるが、上記と同様の熱かぶりが

を有し、かつ使用する上記希釈剤に難溶性の微粒状エポキシ化合物、及び必要に応じて

(E) エポキシ樹脂硬化剤

を含有してなることを特徴とするものである。

このような感光性熱硬化性樹脂組成物を、例えば回路形成されたプリント配線板に、スクリーン印刷、カーテンコーター、ロールコーター、スプレーなどにより全面に塗布するか、あるいは前記組成物をドライフィルム化しプリント配線板に直接ラミネートするか、または前記の方法により液状で塗布し、ウェットの状態または乾燥した状態でその上にドライフィルムをラミネートするなど、いずれの方法でも塗膜が形成できる。その後、レーザー光の直接照射あるいはパターンを形成したフォトマスクを通し選択的に高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプおよびキセノンランプなどの活性光線により露光し、未露光部分を現像液で現像しパターンを形成することができる。

生じ易く、現像性が低下する傾向にある。また、露光部においては、エポキシ樹脂の存在により、感光性樹脂の架橋密度はあがらず、しかも現像液に溶出するため、塗膜が侵され易く、感度が悪くなるという問題を生ずる。

これに対して、本発明のように使用した希釈剤に難溶性の微粒状エポキシ化合物（樹脂）を用いた場合、該エポキシ化合物の粒子のまわりを感光性プレポリマーが包み込んだ状態にあり、従ってアルカリ水溶液で現像した場合、エポキシ化合物が感光性プレポリマーの溶出に影響を及ぼすことはなく、また熱かぶりも起こしにくく、現像性は良くなる。一方、有機溶剤で現像した場合、露光部に存在するエポキシ化合物は難溶性のため現像液中に溶出せず、従って感度の低下を生ずることはない。また現像性についても、上記と同様に、エポキシ化合物が粒子状のため感光性プレポリマーの溶出に影響を及ぼさず、熱かぶりも起こしにくいため、現像性は良くなる。

すなわち、本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物は、使用する希釈剤に難溶性の微粒状エポキシ化合物を熱硬化性成分として用いたことを最大の特徴としている。この必須の成分である微粒（粉）状エポキシ化合物は、感光基を含有していないが、使用する希釈剤に難溶であり、微粒状のまま分散させて用いられるため、すなわちフィラーと同じような使い方であるため、現像液に侵されにくく感度の低下がなく、また現像の際に未露光部の微粒状エポキシ化合物は現像液により洗い流されるため現像性に優れ、短時間で現像することができ、さらにその後の加熱によりエポキシ化合物を溶融熱硬化させ、目的とする諸特性に優れたプリント配線板用ソルダーレジストパターンを形成せしめることができる。なお、上記作用説明から明らかなように、本発明でいう「難溶性」は、使用する希釈剤に不溶性のものだけでなく、上記のような作用を奏しうる溶解度が小さいものを含む概念である。

— 2 — 1) および／または、ジイソシアネート類を介して1分子中に1個の水酸基を有する（メタ）アクリレート類との付加物（a — 2 — 2）および／または、
b) ノボラック型エポキシ化合物と、不飽和フェノール化合物によるエポキシ基の全エーテル化物（b — 1）および／または、（b — 1）のエーテル化反応によって生成する二級水酸基と、飽和または不飽和多塩基酸無水物との付加物（b — 1 — 1）および／または、ジイソシアネート類を介して1分子中に1個の水酸基を有する（メタ）アクリレート類との付加物（b — 1 — 2）および／または、
ノボラック型エポキシ化合物と、不飽和フェノール化合物によるエポキシ基の部分エーテル化物（b — 2）および／または、（b — 2）のエーテル化反応によって生成する二級水酸基と、飽和または不飽和多塩基酸無水物との付加物（b — 2 — 1）および／または、ジイソシアネート類を介して1分子中に1個の水酸基を有す

[発明の態様]

以下、本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物の各構成成分について説明する。

上記1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する感光性プレポリマー（A）としては、

（a）ノボラック型エポキシ化合物と、不飽和モノカルボン酸によるエポキシ基の全エステル化物（a — 1）および／または、（a — 1）のエステル化反応によって生成する二級水酸基と、飽和または不飽和多塩基酸無水物との付加物（a — 1 — 1）および／または、ジイソシアネート類を介して1分子中に1個の水酸基を有する（メタ）アクリレート類との付加物（a — 1 — 2）および／または、
ノボラック型エポキシ化合物と、不飽和モノカルボン酸によるエポキシ基の部分エステル化物（a — 2）および／または、（a — 2）のエステル化反応によって生成する二級水酸基と、飽和または不飽和多塩基酸無水物との付加物（a

— 2 — 2）および／または、
c) アリル化合物であるジアリルフタレートプレポリマー（c — 1）および／または、ジアリルイソフタレートプレポリマー（c — 2）

が挙げられ、これらの中から少なくとも1種選ばれる。

前記ノボラック型エポキシ化合物とは、例えばフェノール、クレゾール、ハロゲン化フェノールおよびアルキルフェノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドとを酸性触媒下で反応して得られるノボラック類とエピクロルヒドリンおよび／またはメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるものが適しており、東都化成製YDCN-701、YDCN-704、YDPN-638、YDPN-602；ダウ・ケミカル社製DEN-431、DEN-439；チバ・ガイギー社製EPN-1138、EPN-1235、EPN-1299；大日本インキ化学工業製N-730、N-770、N-865、

N-665、N-673、N-695、VH-4150、VH-4240、VH-4440；日本化薬製EOCN-120、EOCN-104、BRRN-1020；旭化成工業製ECN-265、ECN-293、ECN-285、ECN-299などがあげられる。またノボラック型エポキシ化合物の一部または全部を、例えば油化シェル製エピコート828、エピコート1007、エピコート807；大日本インキ化学工業製エピクロン840、エピクロン860、エピクロン3050、エピクロン830；ダウ・ケミカル社製DER-330、DER-337、DER-361；ダイセル化学工業製セロキサイド2021、セロキサイド3000；三菱ガス化学製TETRAD-X、TETRAD-C；日本曹達製EPB-13、EPB-27；東部化成製YD-116、YD-128、YD-013、YD-020、YDG-414、ST-3000、ST-110、YDF-190、YDF-2004、YDF-2007；チバ・

ド酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸およびメチルテトラヒドロフタル酸などの飽和または不飽和二塩基酸無水物とヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ポチエチレングリコールモノアクリレート、グリセリンジアクリレート、トリメチルロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートおよびトリグリシジルイソシアネートのジアクリレートあるいは上記アクリレートに対応するメタクリレート類あるいは前記飽和または不飽和二塩基酸とグリシジル(メタ)アクリレートを常法による等モル比で反応させて得られる半エステルなどを単独または混合して用いられるが、特にアクリル酸が好ましい。

次に前記飽和または不飽和多塩基酸無水物としては、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、

ガイギー社製GY-260、GY-255、XB-2615；ダウ・ケミカル製DER-332、DER-662、DER-542、などの、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、水添ビスフェノールA型、臭素化ビスフェノールA型、アミノ基含有、脂肪式、あるいはポリブタジエン変性などのグリシジルエーテル型のエポキシ化合物に置きかえることができるが、クレゾールノボラック型エポキシ化合物を用いるのが特に好ましい。

次に前記不飽和モノカルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸および、飽和または不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類、あるいは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和モノグリシジル化合物との半エステル類、例えばフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、クロレン

イタコン酸、クロレンジ酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびベンゾフェノンテトラカルボン酸などの無水物が用いられ、特に無水テトラヒドロフタル酸または無水ヘキサヒドロフタル酸が好ましい。

次に前記ジイソシアネート類としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルイジンジイソシアネートおよびリジンジイソシアネートなどが用いられ、特にトリレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートが好ましい。

次に前記1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ポ

リエチレングリコールモノアクリレート、グリセリンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートおよびトリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジアクリレートあるいは上記アクリレートに対応するメタクリレートなどが用いられ、特にヒドロキシエチルアクリレートまたはペンタエリスリトールトリアクリレートが好ましい。

次に前記不飽和フェノール化合物としては、4'-ヒドロキシカルコン、2'-ヒドロキシカルコンおよび4, 4'-ジヒドロキシカルコンなどが用いられ、特に4'-ヒドロキシカルコンが好ましい。

次に前記アリル化合物であるジアリルフタレートプレポリマーまたはジアリルイソフタレートプレポリマーとしては、大阪曹達製ダイソー・ダップ、ダイソー・イソダップなどがあり、平均分子量が2000～30000のものが用

いられ、特に平均分子量が5000～20000のジアリルイソフタレートプレポリマーが好ましい。

ロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルメチルケトンなどの有機溶剤に溶解し、ハイドロキノン、カテコール、ピロガロールなどの熱重合禁止剤およびベンジルジメチルアミン、トリエチルアミンなどの3級アミン類あるいはベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩類を触媒として前記不飽和モノカルボン酸および／または不飽和フェノール化合物を混合し70～140℃で加熱かくはんにより反応させて得られる。

次に前記ノボラック型エポキシ化合物の全エステル化物(a-1)、全エーテル化物(b-1)および、部分エステル化物(a-2)、部分エーテル化物(b-2)の反応によって生成する二級水酸基と前記多塩基酸無水物の付加反応の比率は、前記(a-1)～(b-2)の有する二級水酸基当量に対し酸無水物当量は0.3以上が好ましく、生成樹脂の酸価の範囲は30～160 mg KOH/g 好ましくは45～120 mg KOH/g

である。酸価が30以下ではアルカリ現像液に対する溶解性が悪くなり、逆に160以上では硬化膜の耐アルカリ性、電気特性などのソルダーレジストとしての諸特性を低下させる要因となる。この場合の(a-1)～(b-2)はエポキシ基の残存が多いと飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応時にゲル化し易くなるため、エポキシ基の残存率は20%以下が適し、好ましくは15%以下である。

例えば前記ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸および不飽和フェノール化合物によるエポキシ基の全エステル化物(a-1)、全エーテル化物(b-1)および、部分エステル化物(a-2)、部分エーテル化物(b-2)は、エポキシ当量/カルボン酸当量またはエポキシ当量/フェノール性水酸基当量が0.8～3.3好ましくは、全エステル化物(a-1)および全エーテル化物(b-1)では0.9～1.1、部分エステル化物(a-2)および部分エーテル化物(b-2)では1.1～2.5の範囲で常法により反応が行なわれる。この当量比が0.8以下では遊離酸または遊離フェノールが残存することにより、はんだ耐熱性が低下し、3.3を超える場合には感光性が低下するので好ましくない。

例えば前記ノボラック型エポキシ化合物をセ

である。酸価が30以下ではアルカリ現像液に対する溶解性が悪くなり、逆に160以上では硬化膜の耐アルカリ性、電気特性などのソルダーレジストとしての諸特性を低下させる要因となる。この場合の(a-1)～(b-2)はエポキシ基の残存が多いと飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応時にゲル化し易くなるため、エポキシ基の残存率は20%以下が適し、好ましくは15%以下である。

例えば、前記樹脂(a-1)～(b-2)より少なくとも1種選択し、前記多塩基酸無水物より少なくとも1種選択し、混合し常法により70～120℃で加熱かくはんにより反応させて得られる。

次に前記ノボラック型エポキシ化合物の全エステル化物(a-1)、全エーテル化物(b-1)および、部分エステル化物(a-2)、部分エーテル化物(b-2)の反応によって生成する二級水酸基と前記ジイソシアネート類を介して1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)

アクリレート類との付加物 (a-1-2)、(a-2-2)、(b-1-2) および (b-2-2) は、まず、例えば前記ジイソシアネート類と前記1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類を当モル比で、セロルブアセテート、カルピトールアセテート、エチルメチルケトンなどの有機溶剤存在または不存在下で、トリブチルスズジラウレートなどの有機スズ化合物あるいはベンジルジメチルアミン、トリエチルアミンなどの3級アミン類を触媒とし、常法により30~100℃で加熱かくはんにより2~12時間反応させ半ウレタンアクリレートを合成する。この場合、上記1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレートとジイソシアネートは当モル比が好ましいが、上記(メタ)アクリレート類を過剰にして反応性希釈剤としてそのまま利用しても良い。次に、得られた半ウレタンアクリレートを25~35℃まで冷却し、(a-1)~(b-2)より少なくとも1種選択し、(a-1)~(b-2)

アントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、などのアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、などのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトンなどのベンゾフェノン類および、キサントン類などがあり、単独あるいは2種以上を組合せて用いることができる。さらに、係る光重合開始剤(B)はエチル4-ジメチルアミノベンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエートなどの安息香酸エステル類あるいは、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの3級アミン類の様な公知慣用の光増感剤を単

の有する二級水酸基当量に対し半ウレタンアクリレートのイソシアネート当量が0.1以上好ましくは0.2以上の反応比率となるように混合後30~100℃で2~12時間加熱かくはんにより反応させて得られる。この場合の当量比が0.1以下では活性光線による硬化性を高める効果が得られない。

次に光重合開始剤(B)の代表的なものとしては、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロエーテルなどのベンゾイン類および、ベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノンなどのアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチル

独あるいは2種以上を組合せて用いることができる。

上記のような光重合開始剤(B)の使用量の好適な範囲は、前記感光性プレポリマー(A)100重量部に対して0.2~30重量部、好ましくは2~20重量部である。

次に前記希釈剤(C)としては、光重合性ビニル系モノマーおよび/または有機溶剤が使用できる。光重合性ビニル系モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート類；エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ボチエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのモノまたはジアクリレート類；N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアクリルアミド類；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどのアミノアルキルアクリレート類；ヘキサングリオール、トリメチロールプロパン、

ペンタエリスリトール、ジペンタエリストール、トリスーヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコールまたは、これ等のエチレンオキサイドあるいはプロプレノオキサイドの付加物の多価アクリレート類；フェノキシアクリレート、ビスフェノールAジアクリレートおよび、これ等のフェノール類のエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物などのアクリレート類；グルセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルのアクリレート類；およびメラミンアクリレートおよび／または、上記アクリレート類に対応するメタアクリレート類などがある。

一方、有機溶剤としては、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビ

トール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロプレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチルおよび上記グリコールエーテル類の酢酸エステル化物などのエステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソレベントナフサなどの石油系溶剤などがあり、前記感光性プレポリマー(A)と相溶性が良く、且つ前記微粒状エポキシ化合物(D)を溶解しないものが好ましい。

上記のような希釈剤(C)は、単独または2種以上の混合物として用いられ、使用量の好適な範囲は、前記感光性プレポリマー(A)100重量部に対して20~300重量部、好ましくは30~200重量部である。

上記希釈剤の使用目的は、光重合性ビニル系

モノマーの場合は、感光性プレポリマーを希釈せしめ、塗布しやすい状態にすると共に、光重合性を増強するものであり、有機溶剤の場合は、感光性プレポリマーを溶解し希釈せしめ、それによって液状として塗布し、次いで、乾燥させることにより造膜せしめるためである。従って、用いる希釈剤に応じて、フォトリソマスクを塗膜に接触させる接触方式あるいは非接触方式のいずれかの露光方式が用いられる。

次に前記、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する微粒状エポキシ化合物(D)としては、公知慣用のエポキシ化合物を用いることができる。しかし、この場合のエポキシ化合物は、前記1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する感光性プレポリマー(A)に微粒状で分散させることが必要であり、常温で固型もしくは半固型でなければならず、また混練時に前記感光性プレポリマー(A)および希釈剤(C)に溶解しないものが好ましい。しかし、感光性および現像性に悪影響を及ぼさ

ない範囲であれば一部溶解しても何等さしつかえない。これ等の条件を満たすものとして好ましいのは、日本化薬製EBPS-200、エー・シー・アール製EPX-30、大日本インキ化学工業製エピクロンEXA-1514などのビスフェノールS型エポキシ樹脂；日本油脂製プレナーDGTなどのジグリシジルテレフタレート類；日産化学製TEPIC、チバ・ガイギー製アラルダイトPT810などのヘテロサイクリックエポキシ樹脂；油化シェル製YX-4000などのビスフェノール型エポキシ樹脂；油化シェル製YL-6056などのビスフェノール型エポキシ樹脂などがある。

係るエポキシ化合物(D)は、常法により前記エポキシ化合物を粉砕および／または、前記感光性プレポリマー(A)などの他の組成物成分と例えばロールミルなどの混練機で破壊分散させて微粒状とされ、単独あるいは2種以上混合して用いることができる。また、使用量の好適な範囲は、前記感光性プレポリマー(A)と

エポキシ化合物(D)の混合比率が50~95:50~5(重量部基準)、さらに好ましくは60~90:30~10である。50:50以上では感光性および現像液での未露光部の溶出性が低下し、95:5以下では耐熱性などソルダーレジストとしての諸特性が得られない。また、粒径は50 μ m以下が適し、好ましくは30 μ m以下である。粒径が50 μ m以上の場合、前記スクリーン印刷による塗布ではスクリーンの通過性が悪くなり、塗膜表面にピンホールが生じ易く、また他の塗布方法であっても塗膜表面にザラツキがで易くなるので好ましくない。

なお、上記難溶性エポキシ化合物(D)の一部に置き換えて、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などの前記希釈剤(C)に可溶な、1分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ化合物を、感光性および現像液での未露光部の溶出性の面において実用上問題のない範囲で使用することができる。この可溶性エポキシ化合物(S)の

使用量の好適な範囲は、前記難溶性エポキシ化合物(D)に対しD:S=40~100:60~0、好ましくは60~100:40~0、さらに好ましくは70~100:30~0であり、また前記感光性プレポリマー(A)に対する配合比率では75:25以下、さらに好ましくは、80:20以下である。75:25以上では、アルカリ現像タイプの場合、現像液での未露光部の溶出性が低下し、現像残りが発生し易くなり、一方、溶剤現像タイプの場合、現像液に侵され、塗膜の脱落やフクレが発生し易くなり、実用上使用することが難しい。なお、可溶性エポキシ化合物の併用により、ソルダーレジストとしての特性の一部、例えば耐メッキ性が向上するという効果が得られる。

上記可溶性エポキシ化合物としては、例えば、油化シェル製エピコート1009、1031、大日本インキ化学工業製エピクロンN-3050、N-7050、N-9050、旭化成製AER-664、AER-667、AER-66

9、東都化成製YD-012、YD-017、YD-012、YD-014、YD-020、YD-002、チバ・ガイギー製XAC-5005、GT-7004、6484T、6099、ダウケミカル製DER-642U、DER-673MF、エー・シー・アール製EP-5400、EP-5900などのビスフェノールA型エポキシ樹脂；東都化成製ST-2004、ST-2007などの水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；東都化成製、YDF-2004、YDF-2007などのビスフェノールF型エポキシ樹脂；坂本薬品工業製SR-BBS、SR-TBA-400、エー・シー・アール製EP-62、EP-66、旭化成製AER-755、AER-765、東都化成製YDB-600、YDB-715などの臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂；日本化薬製EPPN-201、EOCN-103、EOCN、1020、EOCN-1025、BREN、旭化成製ECN-278、ECN-292、ECN-299、

チバ・ガイギー製ECN-1273、ECN-1299、東都化成製YDCN-220L、YDCN-220HH、YDCN-702、YDCN-704、YDPN-601、YDPN-602、大日本インキ化学工業製エピクロン-673、N-680、N-695、N-770、N-775などのノボラック型エポキシ樹脂；エー・シー・アール製EPX-8001、EPX-8002、EPPX-8060、EPPX-8061、大日本インキ化学工業製エピクロンN-880などのビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂；エー・シー・アール製EPX-49-60、EPX-49-30などのクレート型エポキシ樹脂；東都化成製YDG-414などのグリオキサール型エポキシ樹脂；東都化成製YH-1402、ST-110、油化シェル製YL-931、YL-933などのアミノ基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業製エピクロンTSR-601、エー・シー・アール製EPX-84-2、EPX-406

1などのゴム変性エポキシ樹脂；山陽国策バルブ製DCE-4000などのジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂；エー・シー・アール製X-1359などのシリコン変性エポキシ樹脂；ダイセル化学製ブラクG-402、G-710などのε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂などである。

かくして得られる感光性熱硬化性樹脂組成物は、前記感光性プレポリマー(A)中に水酸基および／またはカルボキシル基が含有され、感光性プレポリマー(A)中の水酸基および／またはカルボキシル基がエポキシ樹脂硬化剤として働くため、新たにエポキシ樹脂硬化剤を併用することなく、ソルダーレジストとして十分に機能する。また前記光重合開始剤(B)として、感光性UPのために使用されるアミノ基含有の前記光重合開始剤、光増感剤が含まれる場合、光重合開始剤、光増感剤中のアミノ基の効果により、前記エポキシ化合物(D)の硬化がさらに促進される。しかしながら、密着性、耐薬品

性、耐熱性などの特性をより一層あげる目的で、新たにエポキシ樹脂硬化剤(E)を併用することが好ましい。

このようなエポキシ樹脂硬化剤(E)としては、四国化成工業製2MZ、2E4MZ、C₁₁Z、C₁₁'Z、2PZ、1B2MZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、C₁₁Z-CN、2PZ-CN、2PHZ-CN、2MZ-CNS、2E4MZ-CNS、2PZ-CNS、2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE、C₁₁Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZなどのイミダゾール誘導体；アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、3,9-ビス〔2-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアザフェニル)エチル〕2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカンなどのグアナミン類；ジアミノジフェニルメタン、m-フェノニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、シクロヘキシルアミン、m-キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノ

-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、ジエトレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、N-アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、メラミン、多塩基ヒドラジド、などのポリアミン類、これ等の有機酸塩および／またはエポキシアダクト；三フッ化ホウ素のアミン錯体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N-ベンジルジメチルアミン、ピリジン、N-メチルピリジン、N-メチルモルホリン、ヘキサ(N-メチル)メラミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノフェノール)、N-シクロヘキシルジメチルアミン、テトラメチルグアニジン、m-アミノフェノールなどの三級アミン類；ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、フェノールノボラック、アルキルフェノールノボラックなどのポリフェノール類；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス-2-シアノエチル

ホスフィンなどの有機ホスフィン類；トリ-n-ブチル(2,5-ジヒドロキシフェニル)ホスホニウムブロマイド、ヘキオデシルトリブチルホスホニウムクロライドなどのホスホニウム塩類；ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩；前記多塩基酸無水物；ジフェニルヨードニウムテトラフルوروبorate、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2,4,6-トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート、チバ・ガイキー社製CG-24-61などの光カチオン重合触媒；スチレン-マレイン酸樹脂のような公知慣用の硬化剤類および硬化促進剤類を単独または2種以上混合して用いることができる。

また、本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物には、密着性、硬度などの特性を上げる目的で必要に応じて硫酸バリウム、チタン酸バリウム、

酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉などの公知慣用の無機充填剤が使用でき、その配合比率は感光性熱硬化性樹脂組成物の0～60重量%であり、好ましくは5～40重量%である。さらに必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知慣用の熱重合禁止剤、アスベスト、オルペン、ベントン、モンモリロナイトなどの公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系などの消泡剤および/または、レベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤などの密着性付与剤のよ

うな公知慣用の添加剤類を用いることができる。また、アクリル酸エステル類などのエチレン性不飽和化合物の共重合体類や、多価アルコール類と飽和あるいは不飽和多塩基酸化合物から合成されるポリエステル樹脂類などの公知慣用のバインダー樹脂および、多価アルコール類と飽和あるいは不飽和多塩基酸化合物とグリシジル(メタ)アクリレートから合成されるポリエステル(メタ)アクリレート類や、多価アルコール類とジイソシアネート類と水酸基含有(メタ)アクリレート類から合成されるウレタン(メタ)アクリレート類などの公知慣用の感光性オリゴマーもソルダーマスクとしての諸特性に影響を及ぼさない範囲で用いることができる。

〔実施例〕

以下に製造例、実施例および比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、「部」および「%」とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準である。

うな公知慣用の添加剤類を用いることができる。

係る感光性熱硬化性樹脂組成物をフォトマスクを通し露光した後のソルダーレジストパターンを形成する為の現像液としては、感光性プレポリマー(A)の選択により異なるが、有機溶剤としては、シクロヘキサノン、キシレン、テトラメチルベンゼン、ブチルセロソルフ、ブチ

製造例-1

エポキシ当量が218のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(東都化成製YDCN-702)1090部をかくはん機および冷却器の付いた3つ口フラスコに入れ、90～100℃で加熱溶解し、かくはんする。次にアクリル酸396部とハイドロキノン0.6部とベンジルジメチルアミン7.0部を加えた。次に混合物を110～115℃に昇温し、12時間かくはん反応し、反応装置から取出し室温まで冷却した所、酸価が4.5mg KOH/gのノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸による全エステル化物(a-1)が得られた。

製造例-2

アクリル酸を250部に、反応時間を7時間にした以外は、製造例-1と同様にして反応した所、酸価が0.5mg KOH/gのノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸による部分エステル化物(a-2)が得られた。

製造例-3

製造例-1で得られた全エステル化合物(a-1) 450部とセロソルブアセテート125部と125部のイブゾール#150(テトラメチルベンゼン主体の石油系溶剤:出光石油化学製)を製造例-1と同様の反応装置に入れ70~80℃に加熱し溶解する。次にフタル酸無水物を120部混合し、95~100℃に昇温し8時間かくはん反応し、反応装置から取出し、室温まで冷却した所、固型分の酸価が85 mg KOH/gのノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸による全エステル化合物の酸無水物付加物(a-1-1)の有機溶剤液が得られた。

製造例-4

87部のトリレンジイソシアネート(2,4位65%、2,6位35%の混合物)と50部のカルビトールアセテートと50部のイブゾール#150を製造例-1と同様の反応装置に入れ、25℃に加熱かくはんする。次に65部の2-ヒドロキシエチルアクリレートと50部のセロソルブアセテートと50部のイブゾール#

ド3.5部を加えた。次に混合物を125~130℃に昇温し15時間かくはん反応する。次に80℃まで放冷し、ヘキサヒドロフタル酸無水物40部を混合し、90~95℃まで昇温し10時間かくはん反応し、反応装置から取出し室温まで冷却した所、固型分の酸価が58 mg KOH/gのノボラック型エポキシ化合物の不飽和フェノール化合物の全エーテル化合物への酸無水物付加物(b-1-1)の有機溶剤溶液が得られた。

実施例-1

製造例-1で得られた樹脂(a-1)

	30.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	9.0部
ジエチレングルコールジアクリレート	22.0部
ベンジルジメチルケタール	4.0部
2-(ジメチルアミノ)エチルエーテル	1.5部
硫酸バリウム	20.0部

150と0.05部のフェノチアジンと0.2部のジブチルチンジラウレートの混合物を35℃を越えない様に調節しながら2時間かけて滴下する。次に50℃に昇温し4時間かくはん反応し、末端アクリル基の半ウレタン化合物を得た。次に製造例-2で得られた部分エステル化合物(a-2) 250部を混合し80℃に昇温し6時間かくはん反応後、室温まで冷却し、反応装置から取出しノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸による部分エステル化合物のウレタンアクリレート付加物(a-2-2)の有機溶剤液が得られた。

製造例-5

エポキシ当量が210のフェノールノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業製エピクロンN-865) 105部とセロソルブアセテート130部を製造例-1と同様の反応装置に入れ、70~80℃で加熱溶解し、かくはんする。次に4'-ヒドロキシカルコン120部とベンジルトリメチルアンモニウムブロマイ

微粒タルク	5.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
「モダフロー」(モンサント社製レベリン グ剤)	1.0部
「ブレンマーDGT」(日本油脂製ジグリシ ジルテレフタレート)	4.0部
「EBPS-200」(日本化薬製ビスフ ェノールS型エポキシ樹脂)	3.0部
合 計	100.0部

上記配合成分を予備混合後、3本ロールミルで3回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した。次に東洋精機製グラインドメータで粒度を測定した所25 μm以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷法により銅スルホール・プリント配線板の全面に塗布した。次にパターンを形成したフォトマスクを塗膜面から0.7mm間隔をあけてセットし、オーク製作所製平行光超高压水銀灯露光装置を用いて露光した。次に変性トリクロロエタン(旭化成工業製エターナIR)を現像液とし、

2. 0 kg/cm²のスプレー圧で現像し、次に200℃に昇温した熱風循環炉に入れ50分間ポストキュアし、ソルダーレジストパターンを形成した。実施例-2

製造例-1で得られた樹脂(a-1)	25.0部
製造例-2で得られた樹脂(a-2)	15.0部
セロソルブアセテート	23.0部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	5.5部
ベンジルジメチルケタール	3.5部
2-クロロチオキサントン	2.5部
硫酸バリウム	11.0部
「エアロジル#200」(日本エアロジル 製微粉状酸化ケイ素)	1.0部
フクロシアニンググリーン	0.5部
「AC-300」(共栄社油脂製消泡剤)	1.0部
「ブレンマーDGT」(日本油脂製ジグリシ	45.0部

プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート	5.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレ- ート	5.0部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	2.0部
2-アミルアントラキノ- ン	3.5部
ベンジル	2.0部
酸化アルミニウム粉	5.0部
微粒タルク	5.0部
硫酸バリウム	11.0部
フクロシアニンググリーン	0.5部
「モダフロー」	1.0部
「エブクロンEXA-1514」(大日本 インキ化学工業製ビスフェノールS型エ ポキシ樹脂)	15.0部
合 計	100.0部

上記配合成分を実施例-2と同様の方法で感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、粒度を測定

ジルテレフタレート)	10.0部
「2PHZ」(四国化成工業製硬化剤)	2.0部
合 計	100.0部

上記配合成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、粒度を測定した所20μm以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をパイロット精工製ロールコーターにより銅スルホール・プリント配線板の全面に塗布し、熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥後室温まで冷却し、乾燥塗膜を得た。

次にパターンを形成したフォトマスクを塗膜面に接触させ、オーク製作所製超高压水銀灯露光装置を用いて露光し、150℃に昇温した熱風循環炉に入れ、50分間ポストキュアを行った以外は実施例-1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

実施例-3

製造例-3で得られた樹脂(a-1-1)

した所20μm以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をパイロット精工製ロールコーターにより銅スルホール・プリント配線板の全面に塗布し、熱風循環炉に入れ、70℃で20分間乾燥し、室温まで冷却し乾燥塗膜を得た。次に実施例-2と同様の方法で露光し、次に1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液とし、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、水洗乾燥した。次に150℃に昇温した熱風循環炉に30分間入れポストキュアし、ソルダーレジストパターンを形成した。

実施例-4

製造例-3で得られた樹脂(a-1-1)

「ダイソー・ダップ」(大阪曹達製ジアリ ルフタレートブレポリマー)	5.0部
セロソルブアセテート	5.0部
トリメチロールプロパントリアクリレート	4.0部
トリエチレングリコールジアクリレート	4.0部

3. 0 部	
2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン	3. 0 部
2, 4-ジイソプロピルチオキサントン	2. 5 部
クレール	11. 0 部
微粒タルク	5. 0 部
フタロシアニングリーン	0. 5 部
「モダフロー」	1. 0 部
「YX-4000」(油化シェル製ビキシレノール型エポキシ樹脂)	12. 0 部
ジシアンジアミド	2. 0 部
「2E4MZ-CNS」(四国化成工業製硬化剤)	1. 0 部
合 計	100. 0 部

上記配合成分に変更した以外は実施例-2と同様の方法で感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、粒度を測定した所25 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印

合 計 82. 0 部
上記配合成分に変更した以外は実施例-1と同様の方法で、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した。粒度を測定した所30 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物82部と1:1のトルエン、ブチルセロソルブ混合溶剤18部を混合して樹山工業製カーテンコーターにより銅スルホール・プリント配線板の全面に塗布した以外は実施例-2と同様の方法により、ソルダーレジストパターンを形成した。

実施例-6

製造例-4で得られた樹脂(a-2-2)

35. 0 部	
カルピトールアセテート	10. 0 部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	3. 0 部
ジエチレングリコールジアクリレート	3. 0 部
ベンジルジメチルケタール	3. 0 部
N, N-ジナフチルアセトフェノール	1. 5 部

刷法により銅スルホール・プリント配線板の全面に塗布した以外は実施例-3と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

実施例-5

製造例-4で得られた樹脂(a-2-2)

30. 0 部	
ブチルセロソルブ	12. 0 部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	5. 0 部
ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	3. 0 部
N, N-ジナフチルアセトフェノール	1. 0 部
硫酸バリウム	10. 0 部
微粒タルク	4. 0 部
フタロシアニングリーン	0. 5 部
「AC-300」	0. 5 部
「EPX-30」(エー・シー・アール製ビスフェノールS型エポキシ樹脂)	15. 0 部
「2PBZ」	1. 0 部

10. 0 部	
無定形シリカ	15. 0 部
フタロシアニン・グリーン	0. 5 部
「AC-300」	1. 5 部
「EPPN-201」(日本化薬製ノボラック型エポキシ樹脂)の75%セロソルブアセテート溶液	3. 0 部
「アラルダイトPT810」(チバ・ガイギー製ヘテロサイクリックエポキシ樹脂)	12. 0 部
ジシアンジアミド	2. 0 部
「2P4MHZ」(四国化成工業製硬化剤)	0. 5 部

合 計 100. 0 部

上記配合成分に変更した以外は実施例-1と同様の方法により感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、粒度を測定した所20 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物を用いて実施例-2と同様の方法により、ソルダーレジストパターンを形成した。

実施例-7

製造例-5で得られた樹脂(b-1-1)
25.0部

製造例-3で得られた樹脂(a-1-1)
10.0部

カルピトールアセテート 10.0部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート
7.0部

2-エチルアントラキノン 3.0部

「エアロジル#200」 1.5部

微粒タルク 3.0部

酸化ケイ素粉 20.0部

フクロシアニングリーン 0.5部

「モダフロー」 1.5部

「エピコート1009」(油化シェル製ビス
フェノールA型エポキシ樹脂)の75
%セロソルブアセテート溶液 5.0部

「TEPIC」(日産化学製ヘテロサイク
リックエポキシ樹脂) 10.0部

「レジンM」(丸善石油製ポリビニルフェ

フクロシアニングリーン 0.5部

「YL-6056」(油化シェル製ビスフェ
ノール型エポキシ樹脂) 5.0部

「エピクロンEXA-1514」(大日本
インキ化学工業製ビスフェノールS型エ
ポキシ樹脂) 7.0部

2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロ
キシメチルイミダゾール 2.0部

合 計 100.0部

上記配合成分に変更した以外は実施例-2と
同様の方法で感光性熱硬化性樹脂組成物を調製
し、粒度を測定した所20 μ m以下であった。
この感光性熱硬化性樹脂組成物を用い、現像液
を1.1.1-トリクロロエタンに変更した以外
は実施例-2と同様の方法によりソルダーレ
ジストパターンを形成した。

比較例-1

製造例-1で得られた樹脂(a-1)
40.0部

セロソルブアセテート 22.0部

ノール) 2.0部

「2PHZ」 1.5部

合 計 100.0部

上記配合成分に変更した以外は実施例-2と
同様の方法で感光性熱硬化性樹脂組成物を調製
し、粒度を測定した所20 μ m以下であった。
この感光性熱硬化性樹脂組成物を用いて実施例
-4と同様の方法によりソルダーレジストパタ
ーンを形成した。

実施例-8

「ダイソーダップ」50%ブチルセロソル
ブ溶液 53.0部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート
7.0部

ジメチルベンジルケタール 3.5部

2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート
1.5部

微粒タルク 9.5部

硫酸バリウム 10.0部

「AC-300」 1.0部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート
7.0部

2-エチルアントラキノン 2.0部

1-クロロチオキサントン 2.5部

微粒タルク 10.0部

硫酸バリウム 15.0部

フクロシアニングリーン 0.5部

「AC-300」(共栄社油脂製消泡剤)
1.0部

合 計 100.0部

比較対照用組成物として上記の配合成分に変
更した以外は実施例-2と同様の方法で感光性
樹脂組成物を調製し、加熱によるポストキュア
を行わなかった以外は実施例-2と同様の方法
によりソルダーレジストパターンを形成した。

比較例-2

製造例-3で得られた樹脂(a-1-1)
42.0部

トリメチロールプロパントリアクリレート
6.0部

ブチルセロソルブ	4. 0 部
ベンジルジメチルケタール	3. 5 部
2-エチルアントラキノン	1. 5 部
硫酸バリウム	12. 0 部
微粒タルク	8. 0 部
フタロシアニングリーン	0. 5 部
「モダフロー」	1. 5 部
「YDCN-702」(東都化成製ノボラ ック型エポキシ樹脂)の75%ブチルセ ロソルブ溶液	18. 0 部
ジシアンジアミド	2. 0 部
「2PZ-CNS」(四国化成工業製硬化剤)	1. 0 部
合 計	100. 0 部

比較対照用組成物として上記の配合成分に変更した以外は上記配合成分を実施例-2と同様の方法で感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、この感光性熱硬化性樹脂組成物を用いて実施例-3と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

化 剤)	1. 0 部
合 計	100. 0 部

比較対照用組成物として上記の配合成分に変更した以外は上記配合成分を実施例-2と同様の方法で感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、この感光性熱硬化性樹脂組成物を用いて実施例-6と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

上記実施例1~8及び比較例1~3において得られたソルダーレジスト用樹脂組成物及びソルダーレジストパターンの諸特性について試験した結果を第1表に示す。

なお、下記第1表の各性能の試験方法および評価判定は下記のとおりである。

1) 感光性試験

365nmの波長の紫外線の照射光量をオーク製作所製の積算光量計を用い500mJ/cm²、750mJ/cm²および1000mJ/cm²照射し、それぞれの現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像せしめた後の塗膜の状態を目視判定した。

比較例-3

製造例-4で得られた樹脂(a-2-2)

	40. 0 部
セロソルブアセテート	5. 0 部
ジベンクエリスリトールヘキサアクリレート	4. 0 部

ジエチレングリコールジアクリレート	3. 0 部
-------------------	--------

ベンジルジメチルケタール	3. 0 部
--------------	--------

2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート	2. 0 部
----------------------	--------

微粒タルク	11. 0 部
-------	---------

クレ-	12. 0 部
-----	---------

フタロシアニン-グリーン	0. 5 部
--------------	--------

「モダフロー」	1. 5 部
---------	--------

「エビコート1007」(油化シェル製ビス フェノールA型エポキシ樹脂)の75	
---	--

%セロソルブアセテート溶液	15. 0 部
---------------	---------

ジアミノジフェニルスルフォン	2. 0 部
----------------	--------

「2MZ-AZ-1N」(四国化成工業製硬

◎: 全く変化が認められないもの

○: 表面が僅かに変化しているもの

△: 表面が顯著に変化しているもの

×: 塗膜が脱落するもの

2) 現像性試験

それぞれフォトマスクを通し365nmの波長の紫外線の照射光量をオーク製作所製の積算光量計を用い750mJ/cm²照射したものをテストピースとし、それぞれの現像液で2kg/cm²のスプレー圧で20秒、40秒および60秒間現像を行った後の未露光部の除去された状態を目視判定した。

◎: 完全に現像ができたもの

○: 表面に薄く現像されない部分があるもの

△: 全体的に現像残りがあるもの

×: ほとんど現像されていないもの

3) 密着性試験

それぞれフォトマスク365nmの波長の紫外線の照射光量をオーク製作所製の積算光量計を

用い750mJ/cm²照射したものを、それぞれの現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像を行った後、各々の条件でポストキュアしテストピースとし、JIS D 0202の試験方法に従って碇盤目状にクロスカットを入れ、次いでセットハンテープによるピーリングテスト後の剥れの状態を目視判定した。

◎：100/100で全く剥れの無いもの

○：100/100でクロスカット部が少し剥れたもの

△：50/100～90/100

×：0/100～50～100

4) 鉛筆硬度試験

密着性試験と同じテストピースをそれぞれ、JIS K 5400の試験方法に従って1kgの荷重で硬度を測定した。

5) 耐酸性試験

密着性試験と同じテストピースをそれぞれ、10容量%硫酸水溶液に20℃で30分間浸漬後取り出し、塗膜の状態と密着性とを総合的に

判定評価した。

◎：全く変化が認められないもの

○：ほんの僅か変化しているもの

△：顕著に変化しているもの

×：塗膜にフクレあるいは膨潤脱落があるもの

6) 耐アルカリ性試験

10容量%硫酸水溶液を10%水酸化ナトリウム水溶液に変えた以外は耐酸性試験と同様に試験評価した。

7) 耐溶剤性試験

10容量%硫酸水溶液をアセトンに変えた以外は、耐酸性試験と同様に試験評価した。

8) 耐メッキ性試験

密着性試験と同じテストピースをそれぞれ、「オートロネクスC1」(米国セルレックス社製金メッキ液)を用い30℃の液温で1A/dm²の電流密度により9分間メッキを行って1.5μmの厚さの金メッキ析出させた後の塗膜の状態を耐酸性試験と同様に評価した。

9) 耐はんだ性試験

密着性試験と同じテストピースをそれぞれ、JIS C 6481の試験方法に従って、260℃のはんだ浴に10秒間浸漬を1回、3回および5回行った後の塗膜の状態を耐酸性試験と同様に評価した。

10) 絶縁抵抗測定

IPC-B-25のくし型テストバターンBを用い、それぞれ密着性試験と同様の条件でテストピースを作成し、IPC-SM-840Bの試験方法に従って、常態および25～65℃の温度サイクルで相対湿度90%の条件で直流100Vを印加し、7日後の吸湿および電蝕後の絶縁抵抗を測定した。

11) ポットライフ測定

20℃で保管したとき、製造直後の粘度値が2倍になるまでの日数。

第 1 表

		実 施 例								比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
感 光 性	500	○	○	◎	◎	◎	○	△	○	○	△	×
	750	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	△
	1000	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
現 像 性	20	○	○	○	○	△	△	△	○	○	×	×
	40	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	×	△
	60	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○
密着性3)		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	○
鉛筆硬度4)		6H	8H	6H	6H	6H	9H	8H	5H	H	4H	3H
耐酸性5)		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	○
耐アルカリ性6)		○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	△
耐溶剤性7)		○	◎	○	○	◎	◎	◎	○	△	○	△
耐熱性8)		△	○	○	◎	○	◎	◎	◎	×	△	△
耐 は ん だ 性9)	1回	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	○
	3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-	○	○
	5	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-	△	△
絶 縁 抵 抗	常	9.6	3.2	2.6	2.5	2.3	3.6	5.4	1.6	6.1	2.1	2.0
	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	態	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹³
吸 湿 性10)	×	4.5	2.1	1.9	3.8	6.2	7.3	3.8	2.6	8.6	5.4	3.8
	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	(Ω)	10 ¹¹	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹⁰
ポットライフ11)		90	40	25	25	45	40	20	70	120	7	15

上記第1表に示す結果から明らかなように、本発明の各実施例において得られた感光性熱硬化性樹脂組成物は感光性、現像性共に優れ、また得られたソルダーレジストパターンは密着性、硬度、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶剤性、耐メッキ性等の諸特性が優れている、これに対して、比較例1のように熱硬化性成分を配合せず、従ってポストキュアを行なわない場合には、密着性、耐薬品性、耐メッキ性等、ソルダーレジストとして要求される諸特性が劣り、このことは当業者にとって当然に予測されたことである。しかしながら、熱硬化性成分としてのエポキシ樹脂を配合し、ポストキュアを行なった場合でも、比較例2及び3のように溶剤可溶性のエポキシ樹脂のみを用いた場合、アルカリ現像の場合には現像性が劣り（比較例2）、また溶剤現像の場合には感光性が劣る結果が得られた（比較例3）。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明に係る感光性熱硬化性

樹脂組成物は、希釈剤に難溶性の微粒状エポキシ化合物を用いたことにより、現像性に優れ、かつ露光部の現像液に対する耐性を有すると共に、ポットライフが長く、しかも感光性にも優れ感度が高い。さらに、このような感光性熱硬化性樹脂組成物を用いて、露光、現像し、その後ポストキュアを行なうことにより、密着性、電気絶縁性、耐電蝕性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性および耐メッキ性等に優れたソルダーレジストパターンを形成することができる。

出願人 太陽インキ製造株式会社

代理人 弁理士 米 原 正 章

弁理士 浜 本 忠

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/027, 7/032, 7/035, H05K3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-99081 A (Tamura Kaken Kabushiki Kaisha), 05 April, 2002 (05.04.02), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2001-324805 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 November, 2001 (22.11.01), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 6-138655 A (Ajinomoto Co., Inc.), 20 May, 1994 (20.05.94), Full text (Family: none)	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 04 November, 2003 (04.11.03)

Date of mailing of the international search report
 18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12910

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-148226 A (Toto Kasei Kabushiki Kaisha), 05 July, 1986 (05.07.86), Full text (Family: none)	1-13